

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-53539

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)8月10日

B 01 J 13/18
B 01 F 17/52
B 41 M 5/165

6345-4G

8317-4G B 01 J 13/02
8305-2H B 41 M 5/12

1 1 2 C

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 マイクロカプセル製造方法

⑯ 特 願 昭60-236176

⑰ 公 開 昭63-134048

⑱ 出 願 昭60(1985)10月21日

⑲ 昭63(1988)6月6日

⑳ 発 明 者 福 尾 英 敏 大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号 株式会社サクラ
クレバス内

㉑ 出 願 人 株式会社サクラクレバ
ス 大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号

㉒ 審 査 官 松 田 悠 子

1

2

㉓ 特許請求の範囲

1 アクリル酸-メタクリル酸共重合体の水溶液中に疎水性難揮発性有機化合物を乳化させ、さらに尿素および/またはメラミン、ホルムアルデヒドを加えpH2.5~6.0の範囲で重合させ、疎水性難揮発性有機化合物の周囲に尿素-ホルムアルデヒド共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド共重合体、あるいは尿素-メラミン-ホルムアルデヒド共重合体の皮膜を形成するマイクロカプセル製造方法。

発明の詳細な説明

イ 発明の目的

この発明はマイクロカプセルの製造方法に関する。そして特に常温により特定温度に昇温又は降温したときに変色する熱変性インキあるいはノーカーボン紙用インキに用いる着色剤として使用するカプセルの製造方法に関する。

さらにこの発明は香料、農薬、接着剤の硬化剤等のカプセルの製造方法にも応用できる。

従来より熱変色性インキあるいはノーカーボン紙用インキに用いるカプセルの製造方法としては、多くの方法があるが、特に系変性剤としてエチレン-無水マレイン酸共重合体を用い、尿素-ホルムアルデヒド共重合体又はメラミン-ホルムアルデヒド共重合体を膜形成材とする方法(特公昭54-16949)が広く用いられてきた。

しかしこの方法で得たマイクロカプセルを熱変色性インキに応用した場合、変色の鮮明さ、昇温時の変色と降温時の復色にかなりの温度差が認められた。

5 この発明は上記欠点を改良し、かつカプセルの製造工程を短縮し、均一な粒子径のカプセルを得、かつ染料の変質を起さないカプセルの製造方法を提供する。

ロ 発明の構成

10 この発明は疎水性難揮発性有機化合物を尿素-ホルムアルデヒド共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド共重合体、あるいは尿素-メラミン-ホルムアルデヒド共重合体を膜形成材としてマイクロカプセル化するものであるが、この疎水性難揮発性有機化合物中にロイコ染料、香料、農薬、硬化剤等を溶解あるいは分散させた後マイクロカプセルとし安定に保存し熱変色性インキ、ノーカーボンインキ、農薬、接着剤として応用するものである。

20 この発明で使用できる疎水性難揮発性有機化合物を次に例示するが、マイクロカプセルの使用目的により該化合物中に溶解する溶質の溶解度に応じて適当なものを選択して使用すればよい。

25 アルコール類……n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、n-デシルアルコール、n-ラウリルアルコール、n-ミリスチルアルコ

ール、*n*-セチルアルコール、*n*-ステアシルアルコール、*n*-アイコシルアルコール、*n*-ドコシルアルコール、オレイルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等。

エステル類……カブロン酸ラウリル、カプリン酸オクチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸ドデシル、ミリスチン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸ステアシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸セチル、ベヘニン酸ラウリル、オレイン酸セチル、安息香酸ブチル、安息香酸フェニル、セバチン酸ジブチル等。

ケトン類……シクロヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ジミリスチルケトン等。

エーテル類……ジラウリルエーテル、ジセチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノステアシルエーテル等。

脂肪酸類……カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、パルトレイン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、エルカ酸等。

酸アミド類……カプリン酸アミド、カプリル酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、オレイン酸アミド、ペンズアミド等。

炭化水素類……デカン、ドデカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水素、ナフタレン、アスラセン、ジフェニルメタン等の芳香族炭化水素、デカリン、ピネン、ビスクロヘキシル等の脂環族炭化水素、軽油、灯油として販売されている上記の混合溶剤。

この発明で使用できるアクリル酸-メタクリル酸共重合物はアクリル酸とメタクリル酸のモル比が1:0.5~3で、平均分子量が10000~500000のものである。

この発明では膜形成剤として尿素-ホルムアルデヒド共重合物を用いる場合多価フェノールをカプセル化促進剤として使用するのが望ましい。その多価フェノールとしてはカテコール、レゾルシン、ハイドロキノンおよびオルシン等の2価フ

エノールあるいはその誘導体、ピロガルール、フロログルシンあるいは没食子酸等の3価フェノールあるいはその誘導体が例示でき、好ましくはレゾルシン、オルシン、没食子酸を例示することができる。

又この発明ではマイクロカプセル中の疎水性難揮発性有機化合物中に目的に応じて種々の溶質を溶解あるいは分散させるが、熱変性インキあるいはノーカーボン紙用インキの着色剤として使用する場合には溶質としてロイコ染料を使用する。次にこの発明で使用できるロイコ染料を例示する。

トリフェニルメタンフタリド類……クリスタルバ イオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン等。

フルオラン類……3, 6-ジエトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、1, 2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン等。

20 フェノチアジン類……ベゾイルロイコメチレンブルー、メチルロイコブルー、エチルロイコメチレンブルー、メトキシベンゾイルロイコメチレンブルー等。

インドリルフタリド類……2-(フェニルイミノエタンジリデン) 3, 3-ジメチルインドリン等。

スピロピラン類……1, 3, 3-トリメチル-インドリノ-7-クロル-β-ナフトスピロピラン、ジ-β-ナフトスピロピラン、ベンゾ-β-ナフトイソスピロピラン、キサント-β-ナフトスピロピラン等。

ロイコオーラミン類……N-アセチルオーラミン、N-フェニルオーラミン等。

35 ローダミンランタム類……ローダミンBラクタム等。

香料として使用する場合には疎水性難揮発性有機化合物に芳香成分を溶解又は分散させるばかりでなく芳香成分を疎水性難揮発性有機化合物としてマイクロカプセル化することができる。

この発明によつてマイクロカプセルを製造するには、マイクロカプセル化する疎水性難揮発性有機化合物あるいは該化合物に目的に応じてロイコ染料等の溶質あるいは分散させて内包物を調製する。

5

内包物100重量部（以下重量部を単に部と記す）につき、アクリル酸-メタクリル酸共重合体 1～40部、好ましくは 3～20部を 3～20%の水溶液、好ましくは 3～10%の水溶液とし、これに尿素および/またはメラミン 3～10部、必要によつてカプセル化促進剤である多価フェノール 0.1～2部を添加し、アルカリで pH を 2.5～6.0 の範囲に調節した A 液とする。

A 液を 50℃前後に加温しつつ、内包物を加えホモミキサーで 2000～1000r.p.m. の速度で 5～10分 10 攪拌し、A 液中に内包物を乳化させる。この条件で内包物の粒子径は 2～3μ となる。ついでにホルマリン（37%ホルマリンとして 4.5～90部）を加えて乳化時と同等の条件で攪拌し、さらに約 55℃で 2時間ハネ攪拌でゆつくりと攪拌を行いカプセル化を完了する。

必要に応じ噴霧乾燥により水分を除去し、固形のカプセルとしてもよい。

上記の場合において尿素ホルムアルデヒドの尿素-多価フェノールホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド、尿素-メラミン-ホルムアルデヒドのモル比はそれぞれ 1:0.01～0.2:1 ～3モル、1:2～6モルあるいは 1:0.1～1:1.5～6モルである。

内包物に対しアクリル酸-メタクリル酸重合体 25 が過剰であるとカプセルの保存安定性が悪く、粘度が高くなつてカプセル凝集の原因となる。過少であると内包物が乳化不安定でカプセルを形成しがたい。内包物に対し膜形成材が過剰であると粘度が高くなつてカプセル凝集の原因となり、過少であると形成したカプセル皮膜が脆弱となる。又尿素および/またはメラミン、多価フェノールおよびアルカリは最初に A 液に加えても、アクリル酸-メタクリル酸共重合体水溶液に内包物を乳化させた後加えても同効である。

次に実施例を示しこの発明を一層明らかとする。

実施例 1

アクリル酸-メタクリル酸共重合体、
平均分子量約 8 万 5 g
尿 素 6 g
レゾルシン 0.7 g を
水 95 g
に加え 50℃に加温して溶解し 20%苛性ソーダ水溶

6

液で pH を 3.7 に調製し A 液とする。

日本石油株式会社製 日石ハイゾール SAS-296
(ジフェニールメタン系溶剤) 90 g に

クリスタルバイオレットラクトン 4 g

5 を加熱溶解し B 液とする。

A 液を 50℃に保ちながら B 液を加えてホモミキサーで 3000r.p.m. で 10 分間攪拌し乳化分散させる。

このとき粒径は平均 5.0μ となつた。

10 37%ホルマリン 16 g

を加え攪拌した後、60℃で 3 時間ゆつくりと攪拌し徐冷してマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルスラリーをエアースプレーで紙に塗布すれば青色に発色するノーカーボン紙として利用することができる。

実施例 2

アクリル酸-メタクリル酸共重合体、
平均分子量約 10 万 80 g
水 90 g

20 に溶解し 20%苛性ソーダ水溶液で pH を 4.5 に調製し A 液とする。

クレハ化学株式会社製 kmc-113 (アルキルナフタレン系化合物) 100 g に

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 5 g

を加熱溶解し B 液とする。

A 液を 50℃に保ちながら B 液を加えホモミキサーで 5000r.p.m. で 5 分間攪拌し乳化分散させる。

この混合液を 60℃に保ちながら

30 メラミン 5 g

37%ホルマリン 20 g

を 60℃にて加熱溶解させたものに加え攪拌した後、さらにゆつくりと 2 時間攪拌したノーカーボン紙用インキに有用な黒色に発色する着色剤である平均粒子径 4μ のマイクロカプセルを得た。

35

実施例 3

A 液

アクリル酸-メタクリル酸共重合体、平均分子量約 6 万 6 g

40 尿 素 6 g

レゾルシン 0.9 g

水 95 g

B 液

ラウリン酸 55 g

7

8

ミリスチン酸	25g
パルミチン酸	20g
ビスフェノールA	4g
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロコ ラン	2g

上記B液の90g使用し

乳化条件 ホモミキサー4500r.p.m.8分間

pH調節 20%苛性ソーダ水溶液でpH3.6

膜形成添加剤 37%ホルマリン 16g

より実施例1に準じ、赤 \leftrightarrow 無色に可逆的に変色する熱変色性色素の印刷インキ用マイクロカプセルを得た。

実施例 4

A 液

アクリル酸-メタクリル酸共重合体、平均分子量約12万 3g

水 97g

B 液

ミリスチン酸 100g

ビスフェノールA 2g

ビスフェノールZ 1g

3-エチルフェニルアミノ-7-メチルフェニル
アミノフルオラン 1g

上記B液90gを使用し

乳化条件 ホモミキサー6000r.p.m.6分間

pH調節 20%苛性ソーダ水溶液でpH4.6

膜形成材 メラミン 4g

37%ホルマリン 20g

より実施例1に準じ、緑 \leftrightarrow 無色に可逆的に変色する熱変色性色素のマイクロカプセルを得た。

比較例 1

実施例3の

アクリル酸-メタクリル酸共重合体 6gを

エチレン-無水フタル酸共重合体(モンサント社製、EMA-31) 6gに

置き換えた他は全く同一の組成、製造方法で印刷インキ用のマイクロカプセルを得た。

ハ 発明の効果

実施例3および比較例1で得たカプセルスラリー50gと5%ポリビニルアルコール水溶液50gの混練しシルクスクリーン印刷用インキを調製した。

このインキと100メッシュのシルク版を用い、上質紙にシルク印刷し乾燥した印刷物を室温20℃より40℃迄、1℃/分の速度で昇温し、かつ降温して、原印刷物よりの色の変化を観察し第1図および第2図を示した。観察はミノルタ製色彩色差計CR-100を用い色差で表現した。

第1図、第2図よりこの発明の方法によるカプセルを使用した熱変色性インキは従前のカプセルを使用した熱変色性インキより、鮮明に変色し(y軸の大きさ)かつ変色と複色の温度差(x軸の大きさ)が小さいことが理解できる。

熱変色性インキに使用する場合上記特徴を発揮する他、次の長所を有する。

比較して下記の長所を有する。

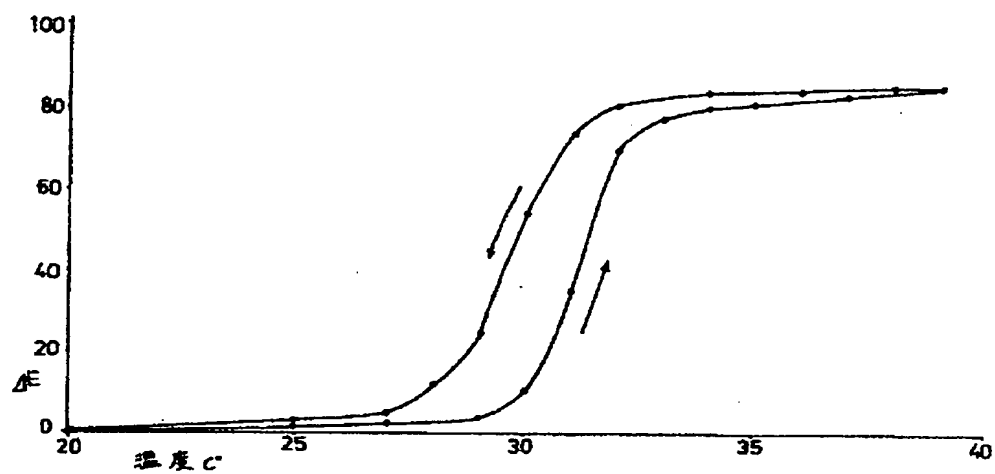
- (1) アクリル酸-イタコン酸共重合体の水に対する溶解性が大きいので、カプセル化するために要する作業時間が短縮されコスト低下につながる。
- (2) 高濃度、低粘度のマイクロカプセルスラリーが得られるので、後工程である噴霧乾燥の作業時間が短縮される。
- (3) カプセル化時のpHが比較的大きいのでノーカーボン紙用着色剤として使用するとき発色を生じない。
- (4) カプセルの粒径が均一となり、カーボンペーパー、印刷インキ等に使用した場合均一な塗布物がえられる。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例3で得たマイクロカプセルを使用した印刷物の温度-発色の変化を示す曲線、

第2図は、比較例1で得たマイクロカプセルを使用した印刷物の温度-発色の変化を示す曲線である。

第 1 図



第 2 図

